

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58-118838

⑥ Int. Cl.³
C 08 L 23/02
77/12

識別記号

庁内整理番号
6609-4J
7142-4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月15日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 新規なポリオレフィン系の組成物

ラ・ウセイ・ボワ・ドウ・ラ・
フオルジュ (番地なし)

⑮ 特 願 昭57-198308

⑯ 出 願 人 アト・シミ

⑰ 出 願 昭57(1982)11月11日

フランス国92400クールブヴオ
ワ・アレ・デ・ヴオージュ12/
16

優先権主張 ⑱ 1981年12月29日 ⑲ フランス
(FR) ⑳ 81 24379

㉑ 発 明 者 ジェラルール・ドレーン
フランス国27410ボーメル・

㉒ 代 理 人 弁理士 川口義雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

新規なポリオレフィン系の組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 一種もしくは数種のポリオレフィンと1種もしくはそれ以上のポリエーテルエステルアミドとの緊密混合物から構成され、前記混合物は1〜99重量%のポリオレフィンと99〜1重量%のポリエーテルエステルアミドとから構成されることを特徴とする新規な組成物。

- (2) ポリエーテルエステルアミドがランダムポリエーテルエステルアミドである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

- (3) ポリエーテルエステルアミドが、反応性末端を有するブロックポリアミドと反応性末端を有するポリエーテルブロックとから構成された共重合生成物よりなり、たとえば特に：

・ジカルボキシル鎖末端を有するポリアミド

ブロックと、ポリエーテルジオールブロックもしくはポリエーテルジアミンブロック (ポリエーテルジオールのシアノエテル化および水素化による)；または
・ジアミノ鎖末端を有するポリアミドブロックと、カルボキシル鎖末端を有するポリエーテルブロック

から構成された共重合生成物よりなる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

- (4) ポリエーテルエステルアミドのポリアミドブロックが好ましくは6, 11, 6.6, 6.12または12ポリアミド (PA-6, PA-11, PA-6.6, PA-6.12, PA-12) から構成され、またはそれらの単量体の共重合により形成されたコポリアミドから生成される特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の組成物。

- (5) これらポリアミドブロックの分子量が500

～10,000、特に1,000～5,000である
特許請求の範囲第4項記載の組成物。

(6) ポリエーテルブロックがポリオキシテトラメ
チレングリコール (PTMG)、ポリオキシプロ
ピレングリコール (PPG) またはポリオキシ
エチレングリコール (PEG) よりなる特許請
求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の
組成物。

(7) ポリエーテルの分子量が150～6,000、
特に400～3,000である特許請求の範囲第
6項記載の組成物。

(8) ポリエーテルエステルアミドが、5～85%
特に30～80%のポリエーテルと95～15
%特に70～20%のポリアミドとから生成さ
れる特許請求の範囲第1項乃至第7項のいずれ
かに記載の組成物。

(9) ポリオレフィンがポリプロピレン (PP)、ポ
リエチレン (PE)、それらの混合物もしくは

範囲第1項乃至第10項のいずれかに記載の組
成物の使用。

03 高シヨック耐性と改善された帯電防止特性と
を示す特許請求の範囲第1項乃至第10項のい
ずれかに記載の組成物から得られる加工物品ま
たは他の製品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なポリオレフィン系の組成物に関
し、さらにこれら組成物の用途に関するものであ
る。

ポリオレフィン (ポリエチレン、ポリプロピレ
ンなど) は極めて多くの用途に有利に使用される。
しかしながら、これらポリオレフィンは、たと
えばシヨック耐性、染色親和性、塗装能力または帯
電防止特性を要求する或る種の用途には完全には
満足しうるものでないことが知られている。

したがって、ポリオレフィンの金型内成形、押
出しまたは射出成形によつて得られる物品、たと

特開昭58-118838(2)

共重合体、またはデュポン社からBURLYN

(登録商標) なる名称で販売されているアイオ
ノマー樹脂である特許請求の範囲第1項乃至第
8項のいずれかに記載の組成物。

04 混合物が70～97%のポリオレフィンと30
～3%のポリエーテルエステルアミドとから形
成される特許請求の範囲第1項乃至第9項のい
ずれかに記載の組成物。

05 たとえばシリカ、二酸化チタン、タルク、雲
母、カオリン、マグネシア、ガラス繊維、カー
ボンブラック、ヒル石、ガラス玉、炭酸カルシ
ウム、炭素繊維のような有機もしくは無機充填
物と、必要に応じたたとえば紫外線防止剤、熱も
しくは光安定剤、離型剤のような添加物とを含
有する特許請求の範囲第1項乃至第9項のい
ずれかに記載の組成物。

06 高度のシヨック耐性と改善された帯電防止特
性を示す加工物品を得るための、特許請求の

例えばチューブ、または自動車、電気製品製造工業
に使用する目的の材料のシヨック耐性の改善する
が永年にわたつて要望されていた。さらに、染色
親和性および塗装能力を改善してこれら材料を環
境および飾装に使用しうるよう或る種の着色を行
う試みがなされている。さらに永年の間、今日ま
で満足に染色されていない或種のポリオレフィン
を染色することが切望されている。

本発明の目的は上記の欠点を克服することにあ
る。事実、本発明は、新規なポリオレフィン系の
生薬物にシヨック耐性を付与して、ポリオレフィ
ンの使用範囲を拡大させることができる。さらに、
本発明は種々の着色性および改良された帯電防止
性を有するポリオレフィン系の生薬物を得ること
を可能にする。

本発明は、ポリオレフィンが或る種の特定化合
物と完全に混和性であり、かつポリオレフィンと
これら化合物との混合物で調成される組成物が、

低値において改 されたシヨック耐性を有しさらに改 された染色親和性および帯電防止性を示すことが、意外にも今回見出されたことに基づくものである。

本発明は、1種もしくは数種(ここに“数種”は“2種以上”を表わす)のポリオレフィンと、1種もしくはそれ以上のポリエーテルエステルアミドとの緊密混合物で構成され、必要に応じ有機もしくは無機の充填剤を含有し、前記混合物は1-99重量%のポリオレフィンと99-1重量%のポリエーテルエステルアミドとから構成される組成物に関するものである。

ここにポリエーテルエステルアミドとは、ランダムポリエーテルエステルアミド(すなわち、各種単量体成分のランダム連鎖により形成される)だけでなく、ポリエーテルエステルアミドブロック体(すなわち各種の成分が所定の鎖長を有するブロックにより形成される)をも意味する。

テルアミドのポリアミドブロックは好ましくは6.6、6.12、11もしくは12ポリアミド(PA-6、PA-11、PA-6.6、PA-6.12、PA-12)から構成され、またはそれらの単量体の重縮合により生ずるコポリアミドより構成される。好ましくは、これらポリアミドブロックの分子量は500-1,000、特に好ましくは1,000-5,000である。

本発明の他の具体例によれば、ポリエーテルブロックはポリテトラメレングリコール(PTMG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、またはポリエチレングリコール(PEG)からなっている。

好ましくは、ポリエーテルの分子量は150-5,000、特に好ましくは400-3,000である。

本発明の他の具体例によれば、上記のポリエーテルエステルアミドは5-85%、特に30-80%のポリエーテルと95-15%、好ましく

周知されているように、ポリエーテルエステルアミドは、反応性末端を有するポリアミドブロックと、反応性末端を有するポリエーテルとの共重合生成物であり、たとえば特に：

- ・ジカルボキシル鎖末端を有するポリアミドブロックとは、ω-ジヒドロキシルポリオキシアレンもしくはポリエーテルジオールブロックまたはポリエーテルジアミンブロックのいずれかとの生成物(ポリエーテルジオールのシアノエチル化および水素化による)；
- ・ジアミノ鎖末端を有するポリアミドブロックとカルボキシル鎖末端を有するポリエーテルブロックとの生成物

が挙げられる。

これら生成物はフランス特許第74-18,913号および第77-26,678号明細書に記載されている。

本発明の1具体例によれば、ポリエーテルエス

は70-20%のポリアミドとから構成される。

本発明に使用されるポリオレフィンの例にはポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、それらの混合物または共重合体、或いはデュポン社から Berlya (登録商標)の名称で販売されているアイオノマー樹脂があげられる。

好ましくは、前記のポリオレフィンとポリエーテルエステルアミドとの混合物は70-97%のポリオレフィンと30-3%のポリエーテルエステルアミドとから構成される。

組成物が含有しうる有機もしくは無機充填物は、たとえばシリカ、二酸化チタン、タルク、雲母、カオリン、マグネシア、ガラス繊維、カーボンブラック、ヒル石、ガラス玉、炭酸カルシウム、炭素繊維のような、重合体組成物に関連して使用しうる種の充填物でありうる。

勿論、本組成物はたとえば紫外線防止剤、光および熱安定剤、離型剤などのような標準添加物を

含有することもできる。

これら組成をる方法は、2種の原料の混合物を乾燥粉末または粒状の形態で処理し、得られた混合物を単一もしくは二重スクリープ押し機または混練装置たとえばパンバリー（登録商標）またはバス（登録商標）などにおいて、或いはさらにたとえばスクリーローリングなどのようなカレンダーリング装置において処理することからなっている。さらに、押しまたは射出する前に、押し機または射出プレスの上ホッパーにおいて機械的混合機を行うこともできる。

さらに、本発明はシロツク耐性および帯電防止性の物品を成型内成形、押し、射出成形などにより特に製造するために前記組成物を使用することに関するものである。さらに、本発明は、特にチューブ、フィルム、ケーシングなど前記組成物から得られる加工物品に関し、さらにこれら組成物から得られる着色もしくは塗装された加工物品

の分子量を有するPA-12の30%と、約2000の分子量を有するPTMG 70%とから生成されたものであつた。

実施例1～4の各組成物においてポリオレフィン/ポリエーテルエステルアミドの重量比はそれぞれ95/5、90/10、85/15および80/20であつた。

これら組成物から得られた試験試料の物理性質を測定し、それらの結果を第1表に示す。

実施例 5

実施例1～4において使用したポリオレフィンと同じポリオレフィンを、分子量2000のPA-12の50%と分子量2000のPTMGと50%とから生成されたポリエーテルエステルアミドと混合した。この混合は実施例1～4の場合と同じ操作方法に従つて、かつ同一条件のもとで行つた。

ポリプロピレン/ポリエーテルエステルアミド

特開昭58-118838 (4)

にも関するものである。

本発明のその他の目的および利点は以下の説明および非限定的な実施例により明らかとなるであろう。

実施例 1～4

操作を50 rpmのスクリーウ回転速度を有する二重スクリーウのWerner Pfleiderer 押し機で行なつた。

押し機の流速は20 kg/hであつた。押し機の温度勾配は入口から出口まで225-230-240-230℃とした。

これら実施例においてポリオレフィンとしてはATO CHIMIE社により製造かつ販売されている3020BN-3級の単独重合体ポリプロピレンを使用し、そのメルトインデックス(M.I.)は8であつた。(荷重5 kgの下で温度230℃にて測定)。

使用したポリエーテルエステルアミドは約850

の重量比は90/10であつた。

これら組成物から得られた試験試料につき測定した組成物の物理性質を第1表に示す。

実施例 5～7

実施例1～4に使用したのと同じポリオレフィン(3020BN-3級のポリプロピレン)を使用し、そしてこれを同じ混合操作条件のもとで、約1300の分子量を有するPA-6の60%と約600の分子量を有するPPG32%とから構成されたポリエーテルエステルアミドと混合した。

ポリプロピレン/ポリエーテルエステルアミドの重量比はそれぞれ90/10(実施例6)および85/15(実施例7)とした。

これら組成物から得られた試験試料につき測定した物理性質を第1表に示す。

実施例 8

操作条件は実施例5に記載したのと同じにしたが、使用ポリエーテルエステルアミドは、分子

量約1,500のPA-6の50%と分子量約1,500のPEG 50%とから構成されたものであつた。

これら組成物から得られた試験試料につき測定した物理性質を第1表に示す。

例 9 (参考例)

実施例1~4の場合と同じ条件下で操作を行なつたが、今回は使用オレフィンにポリエーテルエステルアミドを添加せず、このオレフィンは3020 SN-3の名称でATO CHIMIE社により販売されるプロピレン単独重合体であつた。

試験試料につき測定された物理性質を第1表に示す。

例 10 (参考例)

実施例1~4の場合と同じ方法で操作を行なつたが、今回はポリエーテルエステルアミドを添加せず、3040 MN6の名称でATO CHIMIE社により販売される「ハイパーショック」級のポ

合体との各曲げモジュラスの間の値である。

・密度は、実施例1~8による組成物は参考例9および10の密度よりも高かつた。

・実施例1~8の試料における23℃および0℃のショック耐性は、参考例9の試験試料および参考例10の大抵の試験試料よりも明らかに高い。

さらに、例1~10による組成物から得られた成形物品につき帯電防止特性の測定を行なつた。帯電防止特性の評価試験は、常に同じ条件下で摩擦により静電電荷を発生させ、発生電流をタバコの灰試験(cigarette ash test)により評価することよりなるものであつた。

実験誤差を考慮して、実施例1~8の生産物は、参考例9および10の生産物よりも明らかに高い帯電防止特性を示すことが観察された。

さらに、例1~10の組成物を使用してラジオ受信器のキャビネット(ハウジング)を製作した。

特開昭58-118838 (5)
リプロピレンを使用した。

第1表は、例1~10による組成物から得られた試験試料につき行つた測定の結果を示している。

実験誤差を考慮して、これら結果の分析から次のことが判る：

・本発明による組成物から得られた試験試料のシヨア硬度は平均して、参考例9のポリプロピレン単独重合体のシヨア硬度および参考例10の「ハイパーショック」ポリプロピレン共重合体のシヨア硬度よりも低いものである。

・本発明による組成物から生成された試験試料のビカー(VICAT)温度は、参考例10の「ハイパーショック」共重合体のビカー温度と、参考例9の単独重合体のビカー温度との間にある。

・実施例1~8による組成物の試験試料の曲げモジュラスは参考例10の「ハイパーショック」共重合体の試験試料と参考例9の単独重

これら受信器のキャビネットを、染色用容器中の80℃の酢酸含有水解液中に入れた。この酢酸含有水解液は次の組成を有するものであつた：

- ・AJL ジマシッドブルー…………… 3 %
- ・スナブトール LT …………… 0.1 %
- ・pH5になるまで80%酢酸を加える。

1時間浸漬した後、キャビネットを容器から取出して洗浄した。

以下余白

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 (参考例)
・ 主成分	5	5.5	6	6.4	5	4	4	5	5	4
・ 密度	0.910	0.915	0.920	0.925	0.915	0.925	0.940	0.925	0.905	0.895
・ 融点/℃	18500	12700	12000	11700	14000	14000	15500	15000	15000	12500
・ 1200℃/30分				*						
・ 21℃	20	40	N.C.	N.C.	40	15	20	35	4.5	50
・ 6℃	10	17	20	N.C.	15	6	10	12	2.5	15
・ ショック強度	43	61	46	58	43	45	43	43	70	41
・ ビカー温度	147	144	142	140	148	151	150	150	152	148

* N.C. = 測定せず

色調和性が明らかに一層良好であることが認められた。

表 2

実施例	11	12	13	14	15 (参考例)
・ ポリエーテルエステルアミド	PA-12	PA-12	PA-6	PA	-
・ 分子量	800	2850	4200	7900	-
・ ポリエーテル	PTMG	PTMG	PPG	PPG	-
・ 分子量	1900	2000	4200	1600	-
・ ポリアミド/ポリエーテル	50/70	40/60	65/35	50/50	-
・ Lacqtene/ ポリエーテルエステルアミド	95/5	90/10	90/10	85/15	100/0

特開昭58-118838(6)

参考例9および10の組成物から得られたハウジングは染色されず、すなわち染料はキャビネット構成材料に固定されなかつたことが観察された。他方、実施例1～8の組成物から得られたハウジングの場合は黄青色に染色した。

例 11～15

操作を実施例1～4の場合と同じ方法により行ない、ポリオレフィン含有組成物はLACQTENE(登録商標)1055 MN-20(ATOCHEMIE社により製造された高圧、低密度ポリエチレン)と第2表に示したようなポリエーテルエステルアミドとから構成し、ここでPLACQTENE(登録商標)/ポリエーテルエステルアミドの重量比をも第2表に示す。

これら組成物から得られた生産物の物理性質を測定し、参考例15のLACQTENE(登録商標)と比較して、実施例11～14の組成物から得られた生産物のショック耐性、帯電防止性および染

例 16～19

例2, 9, 11および15とそれぞれ同じ混合物を調製し、これに長さ約1mmのガラス繊維30×(重量割合で表わす)よりなる充填剤を加えた。

これら混合物から、ラジオセットのキャビネット(ハウジング)のカバーを製作した。これらカバーに、工業用灰色グリセロフタル酸ランカーを噴霧により施として被覆層を形成させた。乾燥後、接着剤バンド試験により塗料層が実施例16および18の組成物から得られたカバーには塗料層が密着していることが認められた。これに対し、参考例17および19〔それぞれガラス繊維を充填した純ポリプロピレン(実施例9)および純ポリエチレン(実施例15)から形成された〕の組成物から得られたカバーは、塗料層を「固定」する性質を欠くものであつた。

勿論、本発明は上記の実施例のみに限定されず、本発明の思想から逸脱することなく当業者により

多くの変更を行なうことができる。

特開昭58-118838 (7)

なお、本明細 では、便宜上ポリオキシテトラ
メチレングリコール、ポリオキシエチレングリコ
ールおよびポリオキシプロピレングリコールなる
公式名称の代りに、それぞれポリテトラメチレン
グリコール、ポリエチレングリコールおよびポリ
プロピレングリコールという慣用名称を使用した。

出願人	アト・シミ			
代理人	★田士 川	口	義	雄
代理人	★田士 宮	田	広	
代理人	★田士 今	村		豊元